

## EFEKTIFITAS FOTOKATALIS $\text{TiO}_2$ YANG DIKOMPOSITKAN DENGAN KARBON AKTIF DAN *PRECIPITATED CALCIUM CARBONAT* DALAM MENURUNKAN CHROM DARI LIMBAH INDUSTRI ELEKTROPLATING

Siti Naimah dan Rahyani Ermawati

Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Perindustrian

Jl. Balai Kimia No 1. Pekayon - Pasar Rebo, Jakarta

e-mail : ermakyoto@yahoo.com

### ABSTRAK

**EFEKTIFITAS FOTOKATALIS  $\text{TiO}_2$  YANG DIKOMPOSITKAN DENGAN KARBON AKTIF DAN *PRECIPITATED CALCIUM CARBONAT* DALAM MENURUNKAN CHROM DARI LIMBAH INDUSTRI ELEKTROPLATING.** Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui efektifitas penurunan logam *chrom* (Cr) yang berasal dari limbah cair industri elektroplating, menggunakan fotokatalisis  $\text{TiO}_2$  yang dikompositkan dengan material karbon aktif dan *Precipitated Calcium Carbonat* (PCC). Percobaan dilakukan dalam sebuah reaktor *batch* yang dilengkapi dengan sejumlah lampu *ultra violet* dan pengaduk magnetik. Katalis, adsorban dan nanokomposit diuji aktivitasnya menggunakan 100 mg/L Cr (VI) yang berasal dari limbah elektroplating. Pengujian dilakukan dengan cara penambahan  $\text{TiO}_2$ , adsorban PCC dan karbon aktif,  $\text{TiO}_2$ -PCC dan  $\text{TiO}_2$ -karbon aktif terhadap reduksi Cr (VI). Penurunan Cr (VI) dianalisis dengan menggunakan *Atomic Absorbent Spectrophotometer*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa reduksi Cr (VI) dengan menggunakan  $\text{TiO}_2$  sebesar 66 % dicapai setelah 150 menit, sedangkan dengan menggunakan adsorban sebesar 56 % dan 36 % untuk karbon aktif dan PCC masing-masing pada menit ke 90 dan ke 120. Penggunaan nanokomposit  $\text{TiO}_2$ -karbon aktif 100 % Cr (VI) tereduksi sempurna pada menit ke 150 sedangkan penggunaan nanokomposit  $\text{TiO}_2$ -PCC Cr (VI) membutuhkan waktu lebih lama untuk tereduksi sekitar 95 % yaitu dicapai pada menit ke 300. Dari hasil uji aktivitas katalis menggunakan air limbah Cr (VI), diketahui bahwa penggunaan karbon aktif dan PCC yang dikompositkan dengan  $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan aktivitas katalis, namun penggunaan karbon aktif lebih efektif dibanding PCC.

**Kata kunci :** Fotoreduksi, Limbah chrom,  $\text{TiO}_2$ , Karbon Aktif, *Precipited Calcium Carbonat*

### ABSTRACT

**PHOTOCATALYTIC EFFECTIVENESS OF  $\text{TiO}_2$  COMPOSITED WITH ACTIVATED CARBON AND PRECIPITATED CALCIUM CARBONAT FOR REDUCTION OF CHROMIUM FROM ELECTROPLATING INDUSTRY.** The aim of the research is to know performance of absorption characteristic on reduction of chromium in the liquid waste electroplating industry. Using nanocatalyst  $\text{TiO}_2$  which was made as composite with adsorbents materials Precipitated Calcium Carbonat (PCC) and activated carbon. The experiments were carried out in a batch photo-reactor system equipped with UV lamps and magnetic stirrer. The activity of catalyst, adsorbents and nanocomposits were tested using 100 mg/L waste water from electroplating industry. The test was done by additions of  $\text{TiO}_2$ , adsorbents (active carbon and PCC),  $\text{TiO}_2$ -PCC and  $\text{TiO}_2$ -active carbon for reduction of Cr (VI). The reduction phenomenon was analyzed by Atomic Adsorbent Spectrophotometer. The result shows that reduction of Cr (VI) by  $\text{TiO}_2$  was 66 % for 150 minutes, while by adsorbents were 56 % and 36 % for activated carbon and PCC, for 90 and 120 minutes, respectively. Moreover, using nanocomposite  $\text{TiO}_2$ -activated carbon was 100 % reduction of Cr (VI) for 150 minutes and 95 % using nanocomposite  $\text{TiO}_2$ -PCC for 300 minutes. The activity test results using waste water containing Cr (VI) as an organic waste shown that using both the activated carbon and PCC which were composited with  $\text{TiO}_2$  will increase the activity of catalyst. However using the activated carbon more effective than that of PCC.

**Key words :** Photoreduction, Chromium waste,  $\text{TiO}_2$ , Activated Carbon, Precipitated Calcium Carbonat

## PENDAHULUAN

Elektroplating adalah suatu proses pelapisan atau penyepuhan logam dengan logam lainnya dengan bantuan arus listrik [1]. Industri elektroplating merupakan industri yang jumlahnya cukup banyak dan vital bagi perekonomian di Indonesia dan sebagian besar (84 %) merupakan industri skala kecil-menengah dan berada di pulau Jawa [2]. Industri elektroplating banyak menggunakan bahan-bahan kimia dan air, dimana limbahnya bersifat asam atau alkali. Bahan untuk proses pelapisan adalah tembaga, nikel, chrom, seng, kuningan, perak, cadmium, perunggu, timah putih, timbal dan emas.

Industri elektroplating mengandung logam *chrom* (Cr) dengan konsentrasi tinggi berbahaya bagi kesehatan manusia dan organisme karena bersifat karsinogenik. Pengolahan air limbah Cr saat ini dilakukan dengan proses kimiawi yaitu proses koagulasi dan proses pengendapan menggunakan *curriefloc*/polimer, NaOH dan  $H_2SO_4$  yang bertindak sebagai pengatur pH. Cara ini kurang efektif karena tidak bisa mengendapkan semua logam Pb, Cd, Hg, Cr secara sempurna [3]. Sedangkan cara lain dengan pertukaran ion, tetapi proses ini membutuhkan biaya yang mahal [4]. Oleh karena itu, perlu dikembangkan teknologi alternatif tepat guna, efektif dan sederhana dengan biaya yang terjangkau sehingga dapat diterapkan di industri kecil-menengah disamping sebagai percontohan industri yang belum mempunyai sarana pengolahan limbah yang mengandung Cr.

Limbah Cr terdapat dalam dua bentuk oksida, yaitu oksida Cr (III) dan Cr (VI). Tingkat toksisitas Cr (III) lebih rendah bila dibandingkan dengan Cr (VI), yaitu 1/1000 kalinya dan mudah diendapkan atau diabsorpsi oleh senyawa-senyawa organik dan anorganik pada pH netral atau alkali [5-7], sehingga untuk mengolah limbah Cr maka Cr (VI) harus direduksi terlebih dahulu menjadi Cr (III) dengan bantuan katalis.

Di antara beberapa jenis katalis,  $TiO_2$  merupakan katalis yang paling banyak digunakan karena tidak beracun, stabil dan paling aktif diantara semikonduktor yang lain.  $TiO_2$  memiliki dua jenis *allotrop* yaitu *anatase* dan *rutile*.  $TiO_2$  memiliki pH isoelektrik sebesar 3,9 hingga 8,2 [8].

Sifat fotokatalis  $UV/TiO_2$  merupakan hasil proses penyerapan sinar berenergi tinggi *UV* ke permukaan katalis  $TiO_2$ .  $TiO_2$  yang merupakan semikonduktor memiliki batas celah energi tertentu untuk dapat mengeksitasi elektron yang ada dari pita konduksi ke pita valensi dengan tingkat energi yang lebih tinggi [9]. Penyerapan dengan energi di atas energi ambang batas (*energy band gap*) semikonduktor dapat mengeksitasi elektron sehingga membentuk pasangan fotoelektron dan *hole* [10]. Fotoelektron yang digunakan untuk mereduksi Cr (VI) secara optimum. Akan tetapi kekurangan proses fotokatalitik, kurang efektif dalam mengolah limbah yang konsentrasinya tinggi karena rendahnya daya adsorpsi fotokatalis tersebut, sehingga

menyebabkan rendahnya laju reaksi [11]. Untuk itulah perlunya ditambahkan adsorben supaya terjadi sinergi antara proses fotokatalitik dan adsorpsi.

Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa dibandingkan dengan menggunakan  $TiO_2$  saja penggunaan adsorben (karbon aktif dan *PCC*) sebagai penyangga fotokatalis  $TiO_2$  ternyata dapat meningkatkan laju fotodekomposisi *pyridin*, *propylamide* dan *propion-aldehyde* [12]  $NO_x$  dan  $CO_2$  [13] serta meningkatkan kinerja yang sinergis antara fotokatalisis dan proses adsorpsi dalam mereduksi polutan organik [14]. Reduksi heksavalen Cr dapat dilakukan dengan baik pada kondisi asam [15-16].

Penelitian ini bertujuan untuk mengolah limbah Cr menggunakan fotokatalis  $UV/TiO_2$  yang dikombinasikan dengan material adsorben (karbon aktif dan *Precipitated Calcium Carbonate*). Material adsorben dimodifikasikan dengan  $TiO_2$  melalui metode sol gel.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan

Limbah industri elektroplating yang berasal dari salah satu industri di Tangerang,  $TiO_2$  komersial dari *Merck* yaitu Degussa P-25 (79,23% *anatase*, 20,77% *rutile* dan luas permukaan 53,6  $m^2/g$ ) (Lopez-Munoz *et al.*, 2007). *PCC* lokal yang digunakan berasal dari Padang (ukuran 3  $\mu m$  hingga 52  $\mu m$ ), HCl, HF,  $NH_4Cl$  dan karbon aktif.

### Alat

Alat-alat gelas, lumpang porselin, oven, *furnace* (*Thermolyne-Type-21100*), timbangan elektrik, magnetik *stirer*, kertas saring, cawan petri keramik, *X-Ray Diffraction (XRD)* dan *Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)* and *Scanning Electron Microscope (SEM)*.

### Cara Kerja

#### Preparasi Komposit $TiO_2$

Sol katalis komposit  $TiO_2$ -*PCC* dan  $TiO_2$ -karbon aktif divariasikan dengan komposisi  $TiO_2$  90 %berat dan 80 %berat disintesis dengan melarutkan sejumlah  $TiO_2$  Degussa P-25 ke dalam 100 mL air demin (air bebas mineral) untuk menghasilkan sol  $TiO_2$  yang dipreparasi dengan metode sol-gel. Kemudian sol tersebut diaduk dengan ultrasonik selama 10 menit, selanjutnya digunakan untuk melapisi karbon aktif dan *PCC*.

Pelapisan fotokatalis  $TiO_2$  ke permukaan karbon aktif dan *PCC* dilakukan dengan mencampurkan masing-masing karbon aktif dan *PCC* ke dalam sol fotokatalis  $TiO_2$ . Setelah disonikasi larutan *Tetra Etil Orto Silikat (TEOS)* di tambahkan beberapa tetes dalam

sol tersebut sebagai sumber  $\text{SiO}_2$  yang berfungsi sebagai perekat antara  $\text{TiO}_2$  dan karbon aktif atau *PCC*. Setelah *TEOS* ditambahkan, sol tersebut kembali diaduk secara ultrasonikasi selama 10 menit.

Setelah sonikasi, sejumlah karbon aktif atau *PCC* ditambahkan dalam ke dalam sol  $\text{TiO}_2$  -Campuran tersebut kemudian dipanaskan pada suhu  $80^\circ\text{C}$  di atas *hot plate magnetic stirrer* hingga kering. Karbon aktif dan *PCC* yang telah terlapisi fotokatalis tersebut kemudian dikalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 2 jam.

### Karakterisasi Komposit

Komposit  $\text{TiO}_2$ -karbon aktif dan  $\text{TiO}_2$ -*PCC* yang telah disintesis dikarakterisasi dengan *XRD* Philip PW 1710 dengan radiasi  $\text{CuK}\alpha$  yang beroperasi pada tegangan = 30 kV dengan arus = 40 mA untuk mengetahui struktur kristal yang ada pada komposit dan *SEM* Merk JOOL-JED-2200 yang beroperasi pada 20 kV untuk mengetahui morfologi komposit dan distribusi  $\text{TiO}_2$ -karbon aktif dan  $\text{TiO}_2$ -*PCC* pada permukaan.

### Uji Kinerja Komposit $\text{TiO}_2$

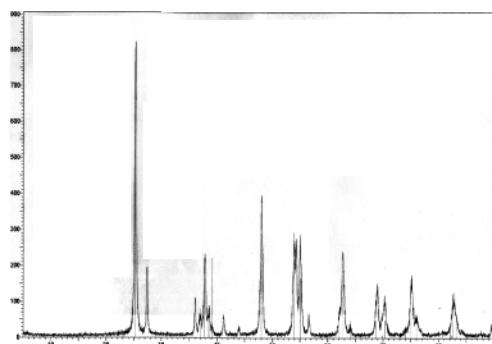
Uji kinerja material *AFT* dilakukan dalam sebuah fotoreaktor *batch* yang dilengkapi dengan 6 buah lampu UV jenis *black lamp* 10 watt dan pengaduk mekanik.

Limbah industri elektroplating dan material komposit  $\text{TiO}_2$  yang telah dibuat dimasukkan ke dalam fotoreaktor. Kemudian sampel larutan diambil sesuai dengan waktu interval 0 menit, 10 menit, 20 menit, 30 menit, 40 menit, 50 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit, 150 menit dan 180 menit untuk pengujian dianalisis konsentrasi Cr (VI) dengan menggunakan AAS.

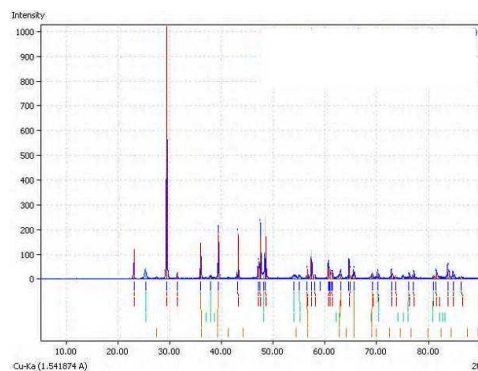
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi Komposit $\text{TiO}_2$ -*PCC* dan $\text{TiO}_2$ -Karbon Aktif dengan Alat *XRD*

Karakterisasi *XRD* dan *SEM* dilakukan terhadap nanokomposit  $\text{TiO}_2$ -karbon dan  $\text{TiO}_2$ -*PCC*. Gambar 1 dan Gambar 2 menunjukkan adanya puncak yang sama dengan pola yang sama, yaitu, puncak yang muncul pada



Gambar 1. Difraktogram komposit  $\text{TiO}_2$ -karbon aktif hasil kalsinasi



Gambar 2. Difraktogram komposit  $\text{TiO}_2$ -*PCC* hasil kalsinasi

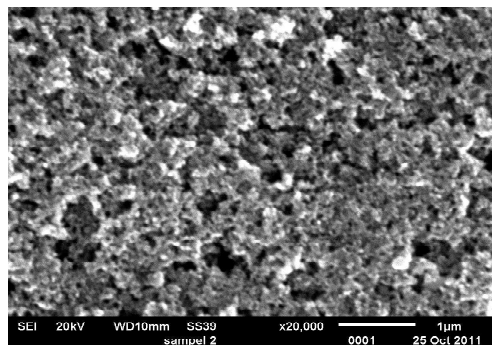
sudut difraksi  $2\theta = 25,3^\circ$  dan  $27,4^\circ$  masing-masing menunjuk pada kristal  $\text{TiO}_2$  *anastase* dan *rutile*. Sedangkan puncak yang muncul pada  $2\theta = 48^\circ$  menunjuk pada kandungan kristal karbon aktif amorf sebagai adsorben.

Pada Gambar 2, puncak yang muncul pada  $2\theta = 28^\circ$  menunjuk pada kandungan kristal *calcite* sebagai adsorben.

### Karakterisasi komposit $\text{TiO}_2$ -Karbon aktif dan $\text{TiO}_2$ -*PCC* dengan alat *SEM*

Pemotretan struktur morfologi permukaan dengan alat *SEM* untuk mengetahui gambaran permukaan fisik distribusi  $\text{TiO}_2$ .

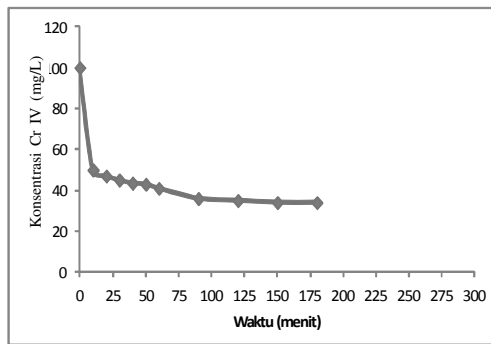
Gambar 3 menunjukkan bahwa karbon aktif menutupi  $\text{TiO}_2$  dengan merata dan ukurannya



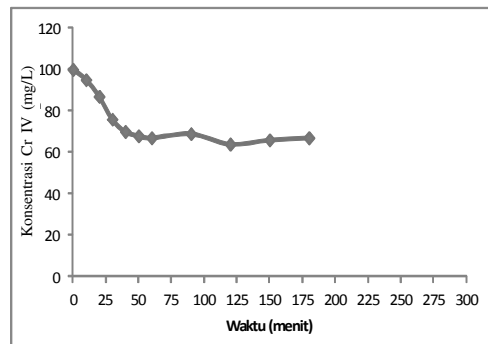
Gambar 3. Foto distribusi morfologi permukaan nanokomposit  $\text{TiO}_2$ -karbon aktif dengan *SEM*



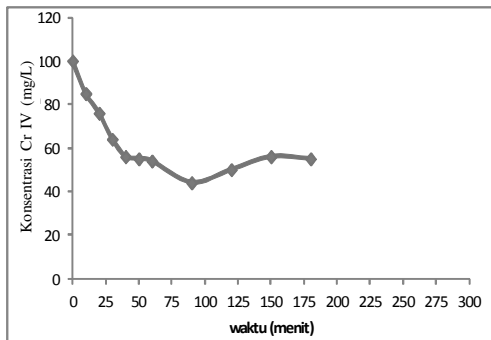
Gambar 4. Foto distribusi morfologi permukaan nanokomposit  $\text{TiO}_2$ -*PCC* dengan *SEM*



**Gambar 5.** Reduksi Cr (VI) oleh fotokatalis TiO<sub>2</sub> tanpa adsorben



**Gambar 7.** Reduksi Cr (VI) oleh adsorben PCC tanpa TiO<sub>2</sub>



**Gambar 6.** Reduksi Cr (VI) oleh adsorben karbon aktif tanpa TiO<sub>2</sub>

seragam berbeda dengan Gambar 4 hasil pemotretan menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> terlihat menutupi PCC, hal ini disebabkan bahwa ukuran PCC lebih besar dari pada TiO<sub>2</sub>.

### Uji Kinerja TiO<sub>2</sub>, Karbon Aktif dan PCC Terhadap Reduksi Cr (VI) pada Limbah Elektroplating

Uji kinerja dengan menggunakan TiO<sub>2</sub> saja terhadap penurunan logam Cr (VI) limbah elektroplating dengan konsentrasi awal 100 mg/L menunjukkan bahwa pada 10 menit pertama Cr (VI) tereduksi hampir 50%, setelah 180 menit Cr (VI) hanya tereduksi 66% (Gambar 5). Hal ini menunjukkan bahwa bertambahnya waktu berpengaruh yaitu pada menit ke 90 hingga 180. Hal ini menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> bersifat aktif sebagai pereduksi Cr (VI) [16].

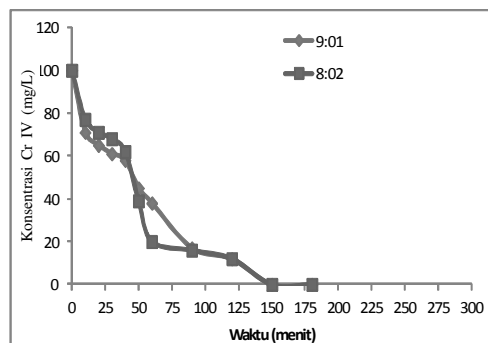
Sedangkan dengan menggunakan adsorben saja yaitu karbon aktif (Gambar 6) dalam mereduksi Cr (VI) penurunannya maksimum dicapai pada menit ke-90 sebesar 56% selanjutnya konsentrasi Cr (VI) akan naik sedikit pada menit selanjutnya.

Pada penggunaan adsorben PCC saja untuk mereduksi Cr (VI) (Gambar 7) memperlihatkan bahwa maksimum reduksi tercapai sebesar 36%, meski waktu iradiasi diperpanjang sampai 180 menit, tidak terjadi penurunan Cr (VI). Sehingga dapat dikatakan bahwa karbon aktif mempunyai kinerja lebih efektif dalam hal mereduksi Cr (VI) dari pada PCC.

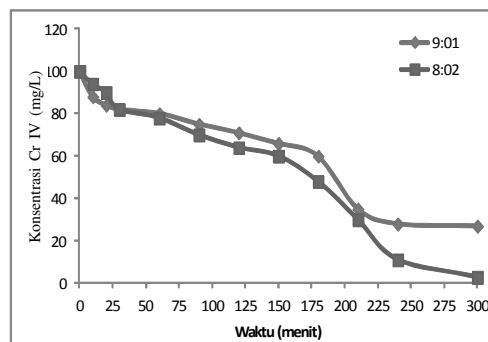
### Uji Kinerja Nanokomposit TiO<sub>2</sub>-Karbon Aktif dan TiO<sub>2</sub>-PCC Terhadap Reduksi Limbah Cr (VI) pada Limbah Elektroplating

Uji kinerja katalis komposit TiO<sub>2</sub>-karbon aktif dilakukan untuk melihat aktivitasnya dalam mereduksi logam Cr (VI). Perbandingan TiO<sub>2</sub> : karbon aktif yang digunakan adalah 9 : 1 dan 8 : 2, pada menit ke-10 pertama nanokomposit hanya mampu mereduksi Cr (VI) sekitar 20 %, selanjutnya reduksi 100 % dicapai pada menit ke-150 (Gambar 8).

Gambar 9 menunjukkan bahwa PCC yang dikompositkan dengan TiO<sub>2</sub> membutuhkan waktu yang lebih lama untuk mereduksi Cr (VI) sampai 100% yaitu pada menit ke-300. Perbandingan penggunaan TiO<sub>2</sub>-PCC 8 : 2 lebih efektif dari pada penggunaan perbandingan



**Gambar 8.** Reduksi Cr (VI) oleh katalis komposit TiO<sub>2</sub>-karbon aktif



**Gambar 9.** Reduksi Cr (VI) oleh katalis komposit TiO<sub>2</sub>-PCC

TiO<sub>2</sub>-PCC sebesar 9 : 1. Sehingga dapat dijelaskan bahwa penggunaan adsorben (karbon aktif dan PCC), dapat meningkatkan penurunan Cr (VI), hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut, apabila dalam katalis terdapat adsorben karbon aktif, maka substrat dalam hal ini Cr (VI) akan mengalami kontak dengan permukaan katalis TiO<sub>2</sub> melalui permukaan perantara adsorben karbon aktif. Katalis TiO<sub>2</sub> yang menempel pada permukaan karbon aktif akan berkontak pula dengan substrat Cr (VI) yang diserap oleh permukaan karbon aktif. Dengan demikian proses fotokatalis akan berlangsung lebih mudah. Dari dua adsorben yang digunakan ternyata penggunaan adsorben karbon aktif lebih baik dari penggunaan PCC.

## KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa komposit TiO<sub>2</sub>-karbon aktif dan TiO<sub>2</sub>-PCC hasil kalsinasi mempunyai struktur *anatase* dan aktif sebagai katalis. Uji aktivitas katalis menggunakan limbah cair yang mengandung Cr (VI), menunjukkan bahwa penggunaan karbon aktif dan PCC yang dikompositkan dengan TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan aktivitas katalis, namun penggunaan karbon aktif lebih efektif daripada penggunaan PCC.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. H.AHMAD, *Elektrokimia dan Kinetika Kimia*, Citra Adiya Bakti, Bandung, (2001)
- [2]. A. SUGIARTO, Y.SETIAWAN, A. A. SALEH, *Newsletter*, **5** (2003)
- [3]. O. P. HARRIS and J. G. RAMELOW, *Environ. Sci. and Tech.*, **24** (1990) 220-227
- [4]. J. W. PATTERSON, *Wastewater Treatment Technology*, 2<sup>nd</sup>, Boston, Butterworth, (1985)
- [5]. D. E. KIMBROUGH, Y. COHEN, A. M. WINER, Critical Assessment of Chromium in the Environment, Critical Reviews, *Environment Science and Technology*, (1999)
- [6]. SLAMET, N. SURYANTINI, R. SYAKUR, *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia IV, Depok, Indonesia*, (2002)
- [7]. L.B. KHALIL, W.E. MOURAD, M.W. ROPHAEL, *Applied Catalysis B: Environment*, **17** (3) (1998) 267-273
- [8]. MAREK KOSMULSKI, *Chemical Properties of Material Surfaces*, Marcel Dekker, (2001)
- [9]. M. SCHIAVELLO, *Basic Concepts in Photocatalysis, and Environment: Trends and Applications*, M. SCHIAVELLO, Editor, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1988)
- [10]. V. K. PAREEK, A. A. ADESINA, *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, American Scientific Publisher, H. S. Nalwa, Editor, Stevenson Ranch, CA. (2003)
- [11]. H. YONEYAMA and T. TORIMOTO, *Catal Today*, **58** (2008) 133
- [12]. S. SAMPATH, H. UCHIDA and H. YONEYAMA, *J. of Catal.*, **149** (1994) 189
- [13]. M. MATSUOKA and M. ANPO, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **3** (2003) 225
- [14]. F. DJUNINGSIH, Pengolahan Limbah Fenol Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub> dengan Penyangga Zeolit Alam Lampung, *Skripsi Jurusan FT-UI*, (2005)
- [15]. SLAMET S., RIYADI D., WAHYU, *Makara Teknologi*, **7** (1) (2003)
- [16]. J. YOON, E., SHIM S., BAE, H. JOO, *Journal of Hazardous Materials*, **161** (2009) 1069-1074